

УДК 621.382

Пленки карбонитрида кремния – перспективный функциональный материал, синтезированный из новых источников

Т. П. СМЕРНОВА¹, А. М. БАДАЛЯН¹, Л. В. ЯКОВКИНА¹, Н. П. СЫСОЕВА¹, И. П. АСАНОВ¹,
В. В. КАИЧЕВ², В. И. БУХТИЯРОВ², А. Н. ШМАКОВ², В. И. РАХЛИН³, А. Н. ФОМИНА³

¹Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: smirn@che.nsk.su

²Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

³Институт химии имени А. А. Фаворского Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664000 (Россия)

Аннотация

Пленки карбонитрида кремния синтезированы методом газофазного химического осаждения в схеме с удаленной плазмой. В качестве исходных реагентов использованы силильные производные 1,1-диметилгидразина: диметил(2,2-диметилгидразино)силан и диметил-бис-(2,2-диметилгидразино)силан. В молекулах этих мономеров содержатся связи Si–N, Si–C и C–N, необходимые для формирования карбонитрида кремния. По данным РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что синтезированные пленки представляют собой различные типы соединений-композиатов, в которых атом кремния связан с атомами азота и углерода, либо атом азота образует химические связи с кремнием и углеродом. Пленки, синтезированные при $T < 673$ К, частично гидрированы. Электронно-микроскопические исследования показали, что в аморфной матрице пленок образуются нанокристаллы размером 50–200 нм. Методом дифракции синхротронного излучения обнаружено, что возникновение кристаллов, а также их кристаллические формы не зависят от температуры подложки. Это дает основание полагать, что образование нанокристаллов может происходить в газовой фазе, либо инициироваться напряжениями в пленке, увеличивающимися по мере роста ее толщины. Пленки обладают высокой термической стабильностью вплоть до температуры 1273 К.

ВВЕДЕНИЕ

Возросший в последнее время интерес к композитным слоям карбонитрида кремния в первую очередь обусловлен удачным сочетанием в этом материале свойств карбида, нитрида кремния и нитрида углерода, а также открывающимися возможностями управления его характеристиками при вариации условий синтеза. В зависимости от соотношения связей Si–C и Si–N изменяется оптическая ширина запрещенной зоны. Материал, структура которого формируется за счет связей Si–N и C–N, должен обладать повышенной твердостью по сравнению с нитридом и кар-

бидом кремния и может использоваться в качестве сверхтвердых покрытий [1–7].

Вместе с тем композитные слои карбонитрида кремния, будучи сложными соединениями неперриодического строения, обладают необычными свойствами, чем вызывают значительный фундаментальный интерес. Не имея аналогов в природе, этот материал является уникальным объектом для изучения метастабильного состояния вещества и процессов его превращения в новые формы, в том числе кристаллические и композитные наноструктуры с характерными размерами выделенных фаз до 100 нм, а также структуры изолированных кластеров различных

фаз в аморфной матрице. В последние два года замечен значительный рост числа публикаций, посвященных поиску новых процессов синтеза и исследованию характеристик слоев карбида, нитрида кремния, нитрида углерода и композитов на их основе.

В настоящее время представления о структуре и фазовом составе карбонитрида кремния неоднозначны. Ряд авторов [1, 8], исследовавших этот материал, полученный в равновесных условиях, полагают, что он представляет собой смесь фаз SiC и Si₃N₄ (в ряде случаев с примесью графита). Пленки, синтезированные в неравновесных условиях, как правило, являются преимущественно аморфными и представляют собой твердые растворы углерода в Si₃N₄, содержащие связи Si–N–Si и Si–C–Si, либо кремния в C₃N₄ со связями Si–N–Si и Si–N–C. Последняя версия изложена в работах [2, 4], где авторы синтезировали пленки Si_xC_yN_z методом нагревания кремниевой подложки в смеси газов CH₄, N₂ и H₂ при температуре > 1073 К. Связь C–N не обнаруживалась в пленках, синтезированных из гексаметилдисилазана [6], и в керамике, полученной из полисилазанов [9, 10]. Было показано, что фазовый состав пленок зависит от молекулярной структуры исходного вещества [3–6].

Наиболее часто для синтеза пленок карбонитрида кремния используются взрыво- и пожароопасные газовые смеси, содержащие метан (или другие углеводороды), азот, водород и моносилан [2, 3, 7]. В качестве альтернативных более безопасных исходных веществ применяются летучие кремнийорганические соединения, например силаны (гексаметилдисилазан и гексаметилциклотрисилазан), содержащие в исходной молекуле связи Si–N и Si–C [6, 11]. Недавно в Иркутском институте химии СО РАН был синтезирован ряд силильных производных 1,1-диметилгидразина, в том числе диметил(2,2-диметилгидразино)силан – (CH₃)₂HSiHN(CH₃)₂ (ДМДМГС) и диметил-бис(2,2-диметилгидразино)силан – (CH₃)₂Si[NHN(CH₃)₂]₂ (ДМ-бис-ДМГС). Использование этих летучих соединений для осаждения пленок карбонитрида кремния по сравнению с силанами представляется более перспективным, так как в их молекулах соотношение N/Si варьирует от 2 до 4, в то

время как в силанах – от 0.5 до 1. Кроме того, ДМДМГС и ДМ-бис-ДМГС являются молекулярными предшественниками карбонитрида кремния, поскольку в исходных молекулах этих мономеров уже содержатся нужные связи Si–N, Si–C и C–N. В работе [12] мы продемонстрировали принципиальную возможность эффективного осаждения пленок карбонитрида кремния из одного из названных предшественников (ДМДМГС) в газофазном процессе, индуцированном удаленной плазмой.

Цель данной работы состоит в развитии представлений о природе химической связи, молекулярной структуре и фазовом составе пленок карбонитрида кремния, синтезированных в неравновесных условиях индуцированного удаленной плазмой газофазного процесса осаждения слоев из новых летучих кремнийорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пленок использовали метод газофазного химического осаждения в схеме с удаленной плазмой ВЧ-разряда, подробно описанный в [13]. Плазма формировалась при возбуждении ВЧ-разряда (13.56 МГц) в потоке газа-носителя – гелия или водорода. Пары летучего мономера вводили на некотором удалении от плазмы разряда вниз по потоку вблизи нагреваемой подложки, на которую осаждалась пленка. Подложки кремния предварительно последовательно обрабатывали в органических растворителях, полирующем травителе и в растворе HF для удаления с поверхности собственного оксида. Условия синтеза пленок были следующие: общее давление $P = 200$ Па, мощность ВЧ-разряда $W = 0.02$ Вт · см⁻³, соотношение давлений газ/мономер $R = 0.5$. Температуру подложки $T_{\text{п}}$ стабилизировали с точностью ~ 1 °С в диапазоне 298–873 К. Температура кипения ДМДМГС и ДМ-бис-ДМГС составляет 353 и 434 К соответственно. Температура источника исходного вещества поддерживалась на уровне около 298 К. Толщину и показатель преломления пленок определяли с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda = 633$ нм) по модели однослойного диэлектрика.

ИК-спектры пленок, осажденных на кремниевые или германиевые подложки, записывали на спектрометре FTIR 8300 Shimadzu. Интерпретацию спектров проводили на основании литературных данных [6, 14, 15]. Рентгенофотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра VG Microtech с использованием немонохроматического излучения MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ). Энергия пропускания энергоанализатора составляла 20 эВ при разрешении 1.0 эВ. Калибровка энергии связи проводилась относительно линии Au $4f_{7/2}$ (84.0 эВ) от пленки золота, напыленной на поверхность образцов. Контур линий аппроксимировался симметризованной функцией Дониака–Санджика. Микроструктуру пленок определяли по данным сканирующей электронной микроскопии и дифрактометрии синхротронного излучения. Рентгенодифракционные измерения проводили на высокоразрешающем дифрактометре Сибирского центра синхротронного излучения (канал № 2 накопителя электронов ВЭПП-3). Образцы помещали под малым углом к падающему лучу ($\theta \approx 1^\circ$) и вращали относительно нормали к поверхности. Дифрактограммы записывались при $\lambda = 1.5330$ Å с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ в интервале $2\theta = 20-70^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Скорость осаждения

Зависимости скорости осаждения пленок из ДМДМГС (система I) и ДМ-бис-ДМГС (система II) показаны на рис. 1. Видно, что скорость роста в системе I уменьшается с увеличением температуры подложки и не зависит (в пределах ошибки эксперимента) от типа активируемого газа. В системе II, начиная с $T_{\text{п}} \geq 473$ К, скорость осаждения практически не зависит от температуры. В то же время обнаруживается зависимость скорости роста от активируемого газа: пленка растет быстрее при использовании в качестве газа-носителя активированного водорода.

Химическое строение пленок

ИК-спектроскопия. Абсорбционные ИК-спектры пленок, синтезированных в систе-

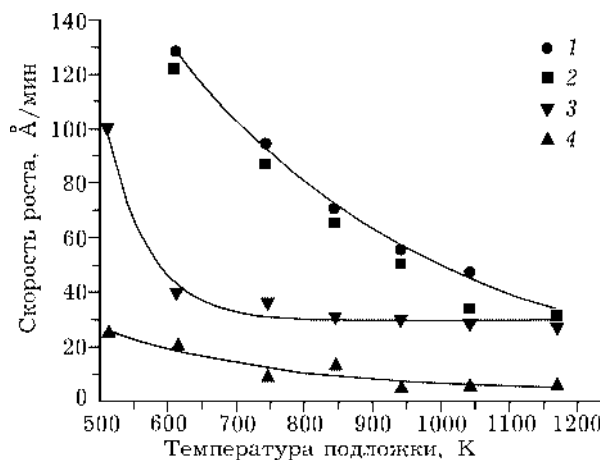


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленок из ДМДМГС с H_2^* (1) и с He^* (2), а также из ДМ-бис-ДМГС с H_2^* (3) и с He^* (4) от температуры подложки.

мах I и II, приведены на рис. 2. Там же для сравнения показан спектр исходного мономера ДМ-бис-ДМГС, полосы поглощения которого идентифицируются следующим образом. Пик при 790 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям групп $-CH_3$ и $Si-C$; полосы $2900-2970$, 1400 и 1260 cm^{-1} соответствуют $C-H$ симметричным, $C-H$ асимметричным, $-CH_3$ асимметричным и симметричным деформационным колебаниям соответственно. Поглощение при 1050 cm^{-1} соответствует колебаниям $C-N(sp^3)$. Пики при 3270 и 890 cm^{-1} обусловлены валентными $N-H$ и асимметричными $Si-N-Si$ колебаниями соответственно. Спектры пленок, полученных в обеих системах,

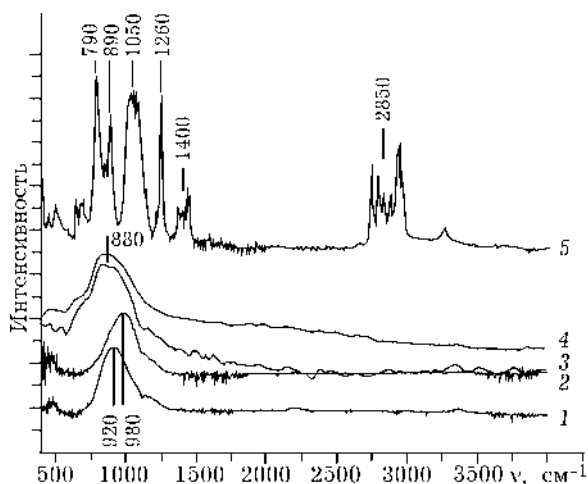


Рис. 2. ИК-спектры пленок, синтезированных с He^* в системах ДМ-бис-ДМГС (1, 2) и ДМДМГС (3, 4) при $T_{\text{п}} = 673$ (1, 3) и 873 К (2, 4). Кривая 5 - спектр исходного ДМ-бис-ДМГС.

содержат лишь одну широкую абсорбционную полосу в области $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Эта полоса может представлять собой суперпозицию колебаний нескольких различных осцилляторов, а именно: Si-C (800 см^{-1}), Si-N ($900\text{--}940\text{ см}^{-1}$), C-N ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$), Si-CH_n-Si ($1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) и Si-O-Si ($1070\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) [6, 14, 15]. Положение максимума этой полосы для пленок, полученных в системах I, II + He* при различных температурах подложки, существенно различается по частоте. При $T_{\text{II}} = 873\text{ К}$ полоса сдвинута в сторону больших волновых чисел, что свидетельствует о том, что материал обогащен азотом, а следовательно, о большей вероятности образования связей C-N. Отметим, что в спектрах пленок, синтезированных в системах I, II + H₂* (на рис. 2 не показаны), положение максимума упомянутой полосы поглощения не зависит от температуры подложки и соответствует частоте 850 см^{-1} . Отсутствие заметного поглощения в области 450 см^{-1} указывает на то, что в пленках отсутствуют группы Si-O-Si. Высокий показатель преломления (1.8–2.0) пленок, осажденных при 673 и 873 К, также свидетельствует об отсутствии заметного количества связей Si-O. Слабый сигнал при 1170 см^{-1} показывает, что водород образует связь с азотом.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты РФЭС пленок, синтезированных в системе ДМДМГС + H₂*, приведены и детально обсуждаются в работе [12]. Спектры интерпретировали на основании данных [3, 4, 16–25]. Однозначно выяснено, что Si-C и Si-N являются основными типами связей в пленке, полученной в системе ДМДМГС + H₂*. Сравнение данных РФЭС и ИК-спектроскопии дает основания полагать, что этот материал не может рассматриваться как смесь фаз нитрида и карбида кремния, а представляет собой соединение, в котором атом кремния связан с атомами азота и углерода.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры уровней C1s, N1s для пленок, синтезированных в системе ДМДМГС + He*, показаны на рис. 3. Контур линии C1s имеет характерную форму крыльев, поэтому логично его деконволюция на три индивидуальные составляющие с энергиями 288.0, 285.9 и 283.5 эВ. Сиг-

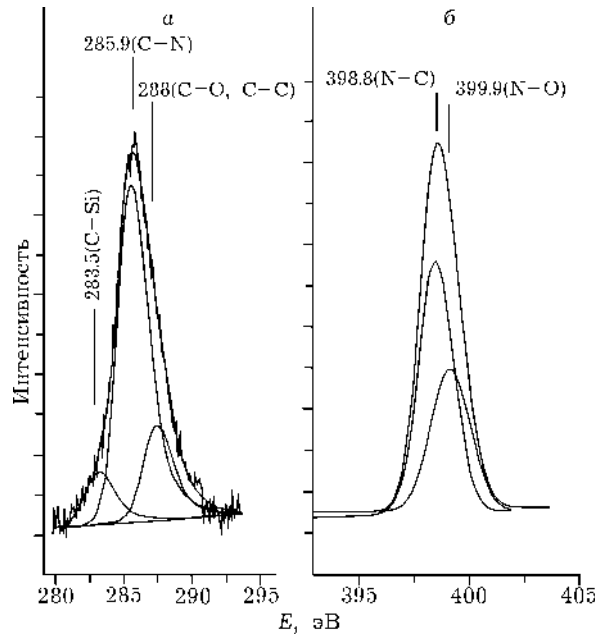


Рис. 3. РФЭС основных уровней C1s (а) и N1s (б) пленки, синтезированной в системе ДМДМГС - He* при $T_{\text{II}} = 673\text{ К}$.

нал при 288.0 эВ может быть отнесен к проявлению связей C-O и C-C. Нельзя исключить также и присутствие связей C-N. Связи C-N образуются при отключении ВЧ-разряда на последней стадии роста пленки в результате адсорбции на поверхности частично не разложившегося мономера. Можно предполагать, что наличие кислорода обусловлено водой или молекулярным кислородом, адсорбированными на поверхности пленки при ее экспозиции на воздухе. Положение второй компоненты C1s (285.9 эВ) и наличие фотоэмиссии с уровня N1s (398.8 эВ) говорят о присутствии связи C-N. Для сравнения: большинство известных значений для уровней C1s и N1s в пленках CN_x находится в пределах 284–285 и 398–399 эВ соответственно [4, 22].

Микроструктура и свойства пленок

Исследование пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что пленки имеют хорошую адгезию и гладкую поверхность (рис. 4). В своей основе пленки являются аморфными, однако в аморфной матрице наблюдаются нанокристаллические включения с размерами 50–200 нм. На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы

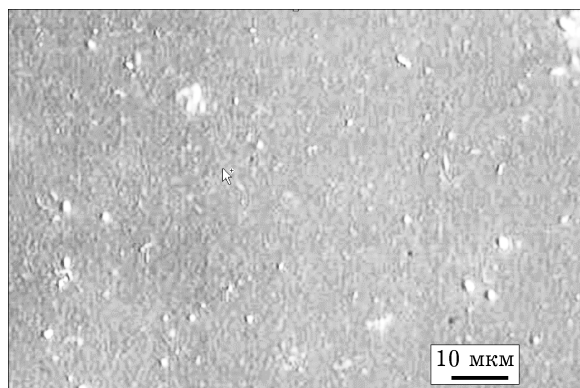


Рис. 4. Микрофотография поверхности пленки.

пленок, синтезированных при 473, 673, 873 К в системе ДМДМГС + He*. Межплоскостные расстояния, рассчитанные из рентгеновских спектров, приведены в табл. 1. Поскольку размеры элементарной кристаллической ячейки $Si_xN_yC_z$ близки таковым для фаз $\alpha-Si_3N_4$ и C_3N_4 [23, 25], данные для этих фаз и графита включены для сравнения в табл. 1. Можно заключить, что большая часть рефлексов соот-

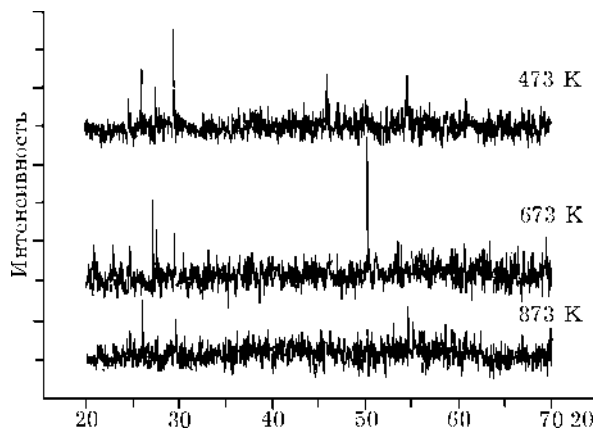


Рис. 5. Спектры РФА пленок, синтезированных в системе ДМДМГС–He* при различных температурах.

ветствует фазе $\alpha-Si_3N_4$, однако некоторые из них логично отнести к фазе C_3N_4 либо к обоим фазам. Карбид кремния и графит не обнаружены. Следует отметить, что появление кристаллов, их размеры и кристаллические формы не зависят от температуры подложки во время синтеза пленок.

ТАБЛИЦА 1

Межплоскостные расстояния, полученные из данных рентгенофазового анализа, и литературные данные для фаз $\alpha-Si_3N_4$, C_3N_4 , графита

РФА	$\alpha-Si_3N_4$			$\beta-C_3N_4$			$\alpha-C_3N_4$			C		
	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl	I
				5.50	100	m	5.50	100	m			
4.20	4.32	101	m									
3.84	3.88	110	m									
3.57							3.55	101	s			
3.40	3.37	200	m									
3.25												
3.21				3.17	110	m	3.17	100	s			
3.01	2.89	201	s	2.75	200	s	2.75	200	m			
	2.599	102	s							2.669		s
	2.54	210	s							2.51	002	s
	2.32	211	s	2.25	101	s	2.37	201	s	2.35	101	s
	2.158	202	s									
	2.083	301	m	2.08	201	s	2.08	210	m			
1.95	1.937	220	w	1.95	111	m	1.90	211	s			
	1.884	212	w				1.87	112	s			
	1.864	310	w									
1.80	1.806	103	m							1.83	102	m
	1.771	311	m				1.77	202	w			
	1.751	302	w									
1.67	1.637	203	w				1.70	301	m			
										1.54	301	m

Полученные пленки характеризовались следующими свойствами:

1) показатель преломления пленок изменялся от 1.5 до 2.4 в зависимости от условий синтеза;

2) оптическая ширина запрещенной зоны варьировала от 2 до 5 эВ в зависимости от соотношения концентрации связей Si-C/Si-N в пленках (УФ-спектры, на основании которых оценивалась оптическая ширина запрещенной зоны, приведены и обсуждаются в работе [12]);

3) пленки, синтезированные при $T \geq 673$ К, не изменяли химический состав и оптические свойства в процессе отжига до температуры 1273 К, а также не растворялись в буферном растворе HF.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных экспериментальных результатов следует, что исходный состав газовой смеси оказывает значительное влияние на скорость роста и химический состав синтезируемых пленок. Для системы I тип активируемого газа практически не оказывает влияния на скорость осаждения пленок. Скорость роста зависит от температуры подложки, а концентрация водорода в пленках уменьшается с ростом температуры. На основании этих данных можно сделать заключение, что лимитирующей стадией процесса является десорбция водорода с поверхности растущей пленки. В системе II тип активируемого газа оказывает заметное влияние на скорость роста. В системе с H_2^* скорость роста выше, чем в системе с He^* , но при $T_{II} \geq 473$ К скорость становится независимой от температуры: с увеличением температуры подложки скорость десорбции водорода повышается, и лимитирующей стадией становятся процессы, протекающие в газовой фазе.

Исследования пленок, синтезированных в системе ДМДМС + H_2^* , методами РФЭС и ИК-спектроскопии [12] показали, что они представляют собой соединение, в котором атом кремния связан с атомами N и C. Связи C-N в этих пленках отсутствовали. В пленках, осажденных в системах I и II с He^* , максимум основной полосы поглощения, представ-

ляющей собой суперпозицию Si-C (800 см^{-1}), Si-N ($900\text{--}940\text{ см}^{-1}$), C-N ($1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) и Si-CH_n-Si ($1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$) мод колебаний, существенно сдвинут в “синюю” область ($880\text{--}980\text{ см}^{-1}$) по сравнению с пленками, синтезированными в этих же системах, но с H_2^* (850 см^{-1}). Отсюда следует, что при использовании гелия в качестве активируемого газа в синтезируемом карбонитриде кремния содержится больше азота, чем в случае использования активируемого водорода. Этот вывод подтверждается и данными РФЭС (см. рис. 3), которые свидетельствуют о наличии связей C-N. Таким образом, пленки, синтезированные в системах с He^* , содержат структурные фрагменты, в которых азот образует химические связи как с кремнием, так и с углеродом. Тот факт, что в пленках, синтезированных в системе с H_2^* , не образуются связи C-N, может быть объяснен тем, что атомарный водород, образующийся в плазме, способствует “извлечению” радикалов -CH₃ с поверхности формирующейся пленки в результате протекания энергетически более выгодной реакции $-CH_3 + H = CH_4$ [26]. В результате отрыва метильных групп от азота разрушаются связи N-C.

В последнее время появились работы, касающиеся исследования структуры пленок методом рентгеновской дифракции, причем часть из них выполнена на объемных образцах [10]. Из этих данных следует, что образцы, полученные при температурах ниже 1273 К, являются рентгеноаморфными. Авторы [4, 27], используя аммиак, метан и водород в качестве исходных реагентов, плазмохимическим методом газофазного осаждения получили поликристаллические пленки карбонитрида кремния на Si<111> при температурах выше 1273 К и провели более детальную характеристику этих пленок, сделав заключение, что их структура близка к структуре фазы $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, где часть углеродных мест занята кремнием, который диффундировал из подложки в пленку в процессе ее роста. Если для синтеза использовали смесь водорода, метана, азота с 10 % раствором моносилана в аргоне [27, 28], то при $T \leq 828$ К осаждались рентгеноаморфные пленки, содержащие приблизительно 4.8 ат. % кремния. Двухслойная структура, состоящая из верхнего нанокристаллического и

нижнего аморфного слоя, прилегающего к кремниевой подложке, была получена из смеси H_2/N_2 с $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{SiH}_4$ [29]. Кристаллическая форма образующихся нанокристаллов не была идентифицирована авторами указанной работы.

Результаты рентгенофазового анализа пленок, выращенных в нашей системе, показали, что образование кристаллов и их фазовые модификации не зависят от температуры подложки. Мы предполагаем, что такая ситуация возможна, когда нанокристаллические частицы образуются в газовой фазе во время осаждения или в случае, когда образование нанокристаллов инициируется напряжениями в пленке, увеличивающимися по мере роста ее толщины. В последнем случае, как и в работе [29], должна формироваться двухслойная структура пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы пленки карбонитрида кремния методом газовой фазы химического осаждения в схеме с удаленной плазмой. В качестве исходных реагентов использовали силильные производные 1,1-диметилгидразина: диметил(2,2-диметилгидразино)силан и диметил-бис-(2,2-диметилгидразино)силан, содержащие в исходной молекуле различное количество азота. В отличие от известных источников, применяемых для получения пленок карбонитрида кремния, эти соединения в своих молекулах содержат все связи (Si-N, Si-C, C-N), необходимые для формирования пленки карбонитрида кремния.

Исследования методами РФЭС и ИК-спектроскопии показали, что синтезированные пленки не могут рассматриваться как смесь фаз нитрида и карбида кремния, а представляют собой различные типы соединений-композигов, в которых атом кремния связан с атомами азота и углерода либо атом азота образует химические связи с кремнием и углеродом. Пленки, синтезированные при $T < 673$ К, частично гидрированы.

Электронно-микроскопические исследования пленок, синтезированных в системе с ДМДМГС, показали, что в аморфной матрице этих пленок образуются нанокристаллы

размером 50–200 нм. Методом дифракции синхротронного излучения установлено, что возникновение кристаллов, а также их кристаллические формы не зависят от температуры подложки. Это дает основание полагать, что образование нанокристаллов может происходить в газовой фазе или инициироваться механическими напряжениями в пленке, увеличивающимися по мере роста ее толщины. Так как ближний порядок в структурах пленок, синтезированных при температурах 673–873 К, соответствует структурным единицам термодинамически стабильных фаз нитрида кремния, карбида кремния или нитрида углерода, пленки обладают высокой термической стабильностью вплоть до температуры 1273 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schonfelder, F. Aldinger, *Nature*, 374 (1995) 526.
- 2 L. C. Chen, C. K. Chen, S. L. Wei *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 2463.
- 3 F. J. Gomez, P. Prieto, E. Elizalde, J. Piquera, *Ibid.*, 69 (1996) 773.
- 4 L. C. Chen, D. M. Bhusari, C.Y. Yang *et al.*, *Thin Solid Films*, 303 (1997) 66.
- 5 J. Bill, J. Seitz, G. Thurn *et al.* *Phys. Stat. Sol. (A)*, 269 (1998) 269.
- 6 W. F. A. Besling, A. Goossens, B. Meester *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 544.
- 7 L. Barbadillo, F. J. Gomez, M. J. Hernandez, J. Piqueras, *Appl. Physics*, A68 (1999) 1.
- 8 А. Г. Варламов, А. А. Ширяев, Ю. М. Григорьев, *Неорганические материалы*, 27 (1991) 1222.
- 9 A. Lavedrine, D. Bahloul, P. Goursat *et al.*, *J. Europ. Cer. Soc.*, 8 (1991) 221.
- 10 H.-J. Kleebe, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 166 (1998) 297.
- 11 Т. П. Смирнова, Л. В. Храмова, В. И. Белый и др., *Высокомолекулярные соединения*, 30 (1984) 164.
- 12 Т. П. Смирнова, Л. В. Яковкина, А. М. Бадалян и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 731.
- 13 Л. В. Храмова, Т. П. Смирнова, Е. Г. Еремина, *Неорганические материалы*, 28 (1992) 1662.
- 14 A. M. Wrobel, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi *et al.*, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1403.
- 15 A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, M. Stasiak *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 14 (1998) 1060.
- 16 C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis *et al.* (Eds.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1978.
- 17 S. Kobayashi, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Masaki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 1587.
- 18 A. Berthet, A. L. Thomann, F. J., Cadata Santos Aires *et al.*, *J. Catal.*, 190 (2000) 49.
- 19 J. Q. Hu, Q.Y. Lu, K.B. Tang *et al.*, *J. Phys. Chem.*, B104 (2000) 5251.

- 20 K. L. Smith, K. M. Black, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2 (1984) 744.
- 21 C. H. F. Peden, J. W. Rogers, Jr., N. D. Shinn *et al.*, *Phys. Rev.*, B47 (1993) 1562.
- 22 J. A. Taylor, G. M. Lancaster, J. W. Rabalais, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 13 (1978) 435.
- 23 J. A. Taylor, G. M. Lancaster, A. Ignatiev, J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 1776.
- 24 C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science*, 261 (1993) 334.
- 25 C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 16 (1990) 440.
- 26 H. Efstathiadis, Z. Yin, F. W. Smith, *Phys. Rev.*, B46 (1992) 13119.
- 27 L. C. Chen, C. Y. Yang, D. M. Bhusari *et al.*, *Diamond Rel. Mater.*, 5 (1996) 514.
- 28 K. H. Chen, J.-J. Wu, C. Y. Wen *et al.*, *Thin Solid Films*, 355-356 (1999) 112.
- 29 F. G. Tarntair, J. J. Wu, K. H. Chen *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, 137 (2001) 1524.